

**С.М.ЛОГВИНКОВ**, канд.техн.наук, **О.Б.СКОРОДУМОВА**,  
канд.техн.наук, **И.В.ГОРОДНИЧЕВА**, **Г.Д.СЕМЧЕНКО**, д-р техн.наук  
(г.Харьков)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$

Розрахунковим методом, який базується на фундаментальному законі рівноважної термодинаміки було одержано масив точних даних для аналізу ймовірності перебіг твердофазних реакцій за участю простих та складних оксидів у системі  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . Наводяться результати напрямку обмінних взаємодій та визначення термодинамічно рівноважні комбінації фаз у субсолидусній області діаграми стану зазначеної системи.

In order to analyze the probability of solid phase reactions between simple and complex oxides in  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system the accurate data array has been got by the calculated method on the base of fundamental principle of equilibrium thermodynamics. The results of interchange reaction directed passing diagram are shown. The thermodynamically equilibrium phases in subsolidus region of this structural diagram are established.

Проведение термодинамических расчетов и анализ полученных результатов на предмет установления направления протекания твердофазных реакций создают основу научного метода исследований фазовых равновесий в поликомпонентных системах. С их помощью удастся существенно сократить экспериментальные исследования по установлению стабильных комбинаций фаз в материале и повысить точность научного прогнозирования его свойств из-за резко ограниченных возможностей экспериментальных исследований. Особо важным термодинамический анализ представляется для материалов, синтез которых осуществляется при высоких температурах.

Четырехкомпонентная оксидная система Z-M-A-S (здесь и далее приняты сокращения: Z-  $ZrO_2$ , M- $MgO$ , A- $Al_2O_3$ , S- $SiO_2$ ) включает составы не только наиболее массово выпускаемых промышленностью оксидных огнеупорных материалов и керамики, но и специальных керамических материалов, композитов, и ситаллов. При создании этих материалов необходимо учитывать возможности сосуществования различных фазовых комбинаций и условия реакционного формирования фазового состава. Тетраэдрация субсолидусной области отмеченной системы отражает возможности установления фазовых равновесий между различными комбинациями фаз традиционно принималась в соответствии экспериментальными исследованиями [1]. В [2] выполнен анализ исследований по системе Z-A-S. Некоторые экспериментальные исследования по отмеченной подсистеме осуществлены недавно [3]. В полном объеме термодинамический анализ системы Z-M-A-S ранее не

осуществлялся из-за отсутствия надежных данных термодинамических данных для тройных оксидных соединений этой системы сапфирина и кордиерита (до публикации [4]).

В современных учебных и справочных пособиях [5,6] отражены фактические данные исследований [1,2], не учитывающих возможности протекания обратимых твердофазных реакций (особенно, в подсистеме M-A-S [4]) и соответствующего изменения в стабильности фазовых температур. Кроме того, в [5,6] приводятся лишь стабильные выше 1670 К комбинации фаз и соответствующая тетраэдрация субсолидуса системы Z-M-A-S. Ниже 1670К обжиги в экспериментах по установлению стабильности некоторых из возможных комбинаций фаз [1] не предусматривались. Поэтому возможность низкотемпературных фазовых равновесий фактически не исследована и особенности фазообразования в отмеченной системе ниже 1670 К в современных публикациях отсутствуют.

Цель работы заключалась в проведении термодинамических расчетов, достаточных для анализа направленности и предпочтительности протекания твердофазных реакций, а также для выявления всех стабильных комбинаций фаз в субсолидусном интервале температур системы Z-M-A-S.

Для достижения цели исследований выполнялись расчеты изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для реакций между оксидными соединениями системы Z-M-A-S при реперных температурах (Т) с применением для участвующих соединений стандартных значений энтропии ( $S_{298}^0$ ) и изменения энтальпий образования из элементов ( $\Delta H_{298}^0$ ). Расчеты выполнены точным методом с интегрированием температурных зависимостей теплоемкости соответствующих соединений (Ср) от температуры и с учетом фазового перехода при 1448К моноклинный→тетрагональный диоксид циркония с энтальпией 5,94128 кДж/моль [7]. Метод подобных расчетов для силикатных материалов подробно описан [8]. Исходные термодинамические данные для циркона, моноклинного и тетрагонального диоксида циркония брались в соответствии с [7], а для соединений системы M-A-S – в соответствии с [4]. Степень точности выполнения расчетов ограничивалась последними значимыми цифрами в исходных термодинамических данных (для перевода величин [7] в систему СИ использовался коэффициент 1кал = 4,184 Дж), а полученные результаты округлялись до величин, удобных для отображения и анализа. Все расчеты выполнены для нормального давления.

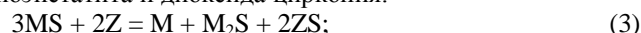
Анализ полученных результатов расчетов указывает на сосуществование форстерита и циркона в тройной подсистеме Z-M-S, что ранее предполагалось в [6]. Мнимая стабильность комбинации  $M_2S$ -ZS, вероятно, устанавливалась на основе того, что твердофазная реакция:



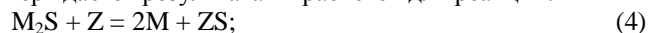
имеет хотя и незначительное по величине, но отрицательное значение изменения энергии Гиббса (в наших расчетах:  $\Delta G_{1000K} = -3,291$ , а  $\Delta G_{1700K} = -3,088$  кДж/моль). Однако, стабильности комбинации форстерит – циркон препятствует достаточно высокая термодинамическая вероятность сосуществования диоксида циркония с клиноэнстатитом по реакции:



Для реакции (2):  $\Delta G_{1000} = 19,591$ , а  $\Delta G_{1700} = 22,022$  кДж/моль. При проведении алгебраического суммирования (1) и (2) с соответствующим сравнением суммарных значений изменений энергии Гиббса, явно устанавливается предпочтительность сосуществования комбинации клиноэнстатита и диоксида циркония:

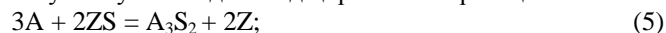


С учетом установленной стабильности комбинации MS-Z, последующая триангуляция подсистемы Z-M-S становится однозначной, т.к. конноды MS-ZS и  $M_2S$ -Z выявляются безальтернативными и, кроме того, стабильность форстерита в комбинации с диоксидом циркония подтверждается результатами расчетов для реакции:



значения  $\Delta G_T$  которой имеют положительные значения при 1000K: 42,473, а при 1700K: 47,133 кДж/моль.

В подсистеме Z-A-S температура обратимости, выше которой существуют муллит и диоксид циркония по реакции:

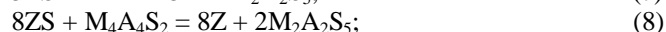


нами корректируется до значения 1615K, а не 1556K (получено ранее в [2] оценочным методом термодинамических расчетов, пренебрегающим изменением теплоемкости соединений в реакции).

В подсистеме Z-M-A имеется только одно двойное соединение (алюмо-магнезиальная шпинель) и оно безальтернативно сосуществует с диоксидом циркония.

Подсистема M-A-S подробно исследована [4] и триангулирована даже с учетом твердых растворов.

При анализе «внутренних» коннод, проходящих в трехмерном концентрационном пространстве системы Z-M-A-S, следует учесть, что реакции:



имеют положительные значения  $\Delta G_T$  до температур обратимости, соответственно: 985K, 1558K и 1297K.

Анализ построенных нами для реакций (6) – (8) зависимостей  $\Delta G=f(T)$  указывают на то, что до ~ 1213K (температура, отвечающая

пересечению графических зависимостей для реакции (6) и обратной реакции (8)) наиболее термодинамически выгодна двухфазная комбинация циркон – сапфирин, от ~ 1213K до ~ 1538K (температура, отвечающая пересечению графических зависимостей для реакций (6) и (8)) наиболее термодинамически выгодной становится комбинация кордиерита диоксидом циркония (по реакции (8)). Реакция (7) не имела самостоятельного значения, так как по сути отражает суммарное взаимодействие по реакции (8) и обратной реакции (6). Однако, более глубокий анализ с привлечение результатов исследований [4] указывает, что учет возможностей сосуществования соединений в трехфазных комбинациях приводит к выводу о стабильности комбинации диоксид циркония - кордиерит примерно с 1200K. Такой вывод вытекал из дополнительного графического построения суммарной зависимости  $\Delta G=f(T)$  для реакции (8) и заимствованной из [4] реакции с №5, указывающей на термодинамическую предпочтительность сосуществования кордиерита с диоксидом циркония и корундом, по сравнению с трехфазной комбинацией циркон – шпинель – муллит:



Обобщая результаты выполненных исследований, отметим изменчивость стабильности фазовых комбинаций в субсолидусной области системы Z-M-A-S в температурных интервалах: до 1200K (из-за максимальной термодинамической стабильности комбинации циркон – сапфирин по реакции (8)), 1200-1615K (верхний предел интервала отвечает температуре обратимости реакции (5) и началу перестройки коннод в тройной подсистеме Z-A-S), 1615-1659K (верхний предел интервала отвечает перестройке коннод в подсистеме M-A-S [4]), 1659-1733K (верхний предел интервала обусловлен изменчивостью стабильности комбинации фаз также в подсистеме M-A-S [4] и всего на 5K ниже температуры инконгруэнтного плавления кордиерита). Полученных данных достаточно для полной тетраэдрации диаграммы состояния Z-M-A-S и дальнейшие исследования следует направить на анализ геотермостатистических и топологических характеристик ее субсолидусного строения, позволяющий технологам направленно реализовывать особенности фазовых изменений по реакциям (1) – (9) при разработке фазового состава материалов с комплексом прогнозируемых свойств и эксплуатационных характеристик.

**Список литературы:** 1.Кордюк Р.А., Гулько Н.В. К вопросу о тетраэдрации системы  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ //ДАН СССР, 1964.-154(5).-С.1183-1184. 2.Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов.- Киев:Наукова думка, 1970.-544с. 3.Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н. Старение муллито-циркониевой керамики с золь-гель предысторией при термоциклировании// Вестник Национального технического университета «ХПИ», Харьков:НТУ «ХПИ», 2003.-№14.-С.42-45. 4.Лозвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Бабушкин В.И. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $MgO$ - $Al_2O_3$ -

SiO<sub>2</sub>//Огнеупоры и техническая керамика, 2001.-№12.-С.9-15. **5.**Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов.- М.:Металлургия, 1996.-608с. **6.**Ondik H.M., McMurdie. Phase diagrams for Zirconium + Zirconia Systems.-The American Ceramic Society, 1998.- 525p. **7.**Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термодинамика.- М.:Металлургия, 1982.-392с. **8.**Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов.- М.:Стройиздат, 1986.-406с.

*Поступила в редколлегию*